

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-358966

(43)Date of publication of application : 13.12.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

H01M 10/44

(21)Application number : 2001-167559

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 04.06.2001

(72)Inventor : KUMASHIRO YOSHIAKI  
KASAI MASAHIRO  
TAKEUCHI SEIJI

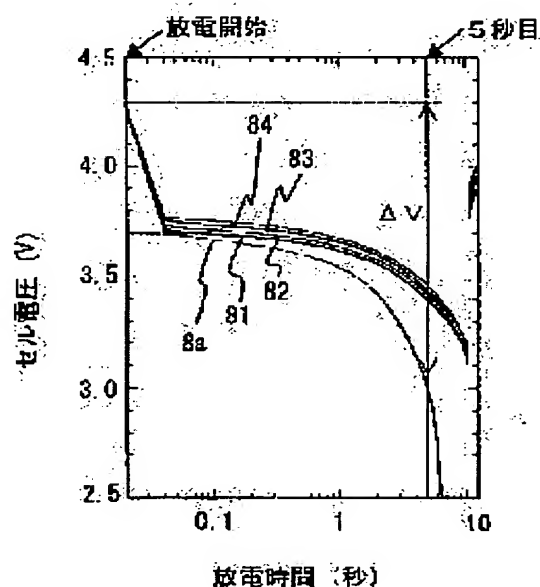
## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE PLATE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery that has realized a low resistance positive electrode by realizing an electrode which has a large electron conductivity without obstructing the intraparticle diffusion of the lithium ion and has a large electrolyte reserve rate, thereby that is excellent in the output characteristics at a large current.

SOLUTION: This is a non-aqueous lithium secondary battery that has a positive electrode for performing occlusion and desorption of lithium ion, a negative electrode for performing occlusion and desorption of lithium ion, and a separator for separating the above positive electrode and negative electrode. The above positive electrode comprises a positive electrode active substance for performing occlusion and desorption of lithium ion, an conductive auxiliary agent for enhancing the electric conductivity of the positive electrode active substance, and a current collector for being applied with a binder for uniting the above positive electrode active substance and the conductive auxiliary agent. The average particle size (A) of the conductive auxiliary agent is in the value of 0.1 or more and 100 and less in its average particle size ratio (B/A) with the average particle size (B) of the positive electrode active substance, and contains at least blocky amorphous carbon.

図 8



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-358966

(P2002-358966A)

(43) 公開日 平成14年12月13日 (2002. 12. 13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 3 0
10/40	Z H V	10/40	Z H V Z 5 H 0 5 0
10/44		10/44	P

審査請求 有 請求項の数13 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2001-167559(P2001-167559)

(22) 出願日 平成13年6月4日 (2001. 6. 4)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 熊代 祥晃

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 葛西 昌弘

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極板及びリチウム二次電池

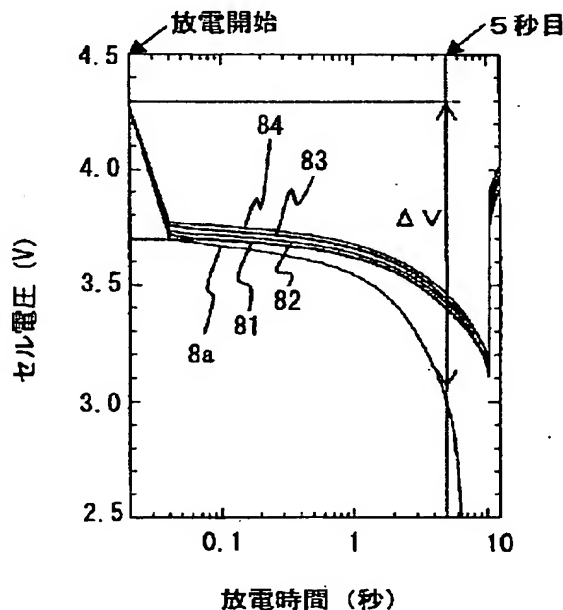
(57) 【要約】

【課題】リチウムイオンの粒内拡散を阻害することなく、電子伝導性が高く、かつ電解液保液率の大きい電極を実現することで、低抵抗正極を実現し、これにより大電流での出力特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムイオンを挿入離脱する正極とリチウムイオンを挿入離脱する負極と上記正極と上記負極とを分離するセパレータとを含んでなる非水リチウム二次電池であって、上記正極はリチウムイオンを挿入離脱する正極活物質と上記正極活物質の電気伝導性を上げる導電助剤と上記正極活物質と上記導電助剤とを結合する結着剤とが塗布される集電体を含んで構成され、上記導電助剤の平均粒径 (A) は上記正極活物質の平均粒径

(B) に対する平均粒径比 (B/A) が0.1 以上100以下であり、塊状非晶質炭素を少なくとも含有しているリチウム二次電池である。

図 8



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】リチウムイオンを挿入離脱する正極とリチウムイオンを挿入離脱する負極と上記正極と上記負極とを分離するセパレータとを含んでなる非水リチウム二次電池であって、上記正極はリチウムイオンを挿入離脱する正極活物質と上記正極活物質の電気伝導性を上げる導電助剤と上記正極活物質と上記導電助剤とを結合する結着剤とが塗布される集電体を含んで構成され、上記導電助剤の平均粒径（A）は上記正極活物質の平均粒径

（B）に対する平均粒径比（B/A）が 0.1 以上 100 以下であり、塊状非晶質炭素を少なくとも含有していることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】リチウムイオンを挿入離脱する正極とリチウムイオンを挿入離脱する負極と上記正極と上記負極とを分離するセパレータとを含んでなる非水リチウム二次電池であって、上記正極はリチウムイオンを挿入離脱する正極活物質と上記正極活物質の電気伝導性を上げる導電助剤と上記正極活物質と上記導電助剤とを結合する結着剤とが塗布される集電体を含んで構成され、上記導電助剤には、上記導電助剤の平均粒径（A）の上記正極活物質の平均粒径（B）に対する平均粒径比（B/A）が 0.1 以上 100 以下である塊状非晶質炭素と X 線解析法による面指数（002）の面間隔  $d_{002}$  が 0.335 nm から 0.337 nm である黒鉛質炭素との混合物とを含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】リチウムイオンを挿入離脱する正極とリチウムイオンを挿入離脱する負極と上記正極と上記負極とを分離するセパレータとを含んでなる非水リチウム二次電池であって、上記正極はリチウムイオンを挿入離脱する正極活物質と上記正極活物質の電気伝導性を上げる導電助剤と上記正極活物質と上記導電助剤とを結合する結着剤とが塗布される集電体を含んで構成され、上記導電助剤の平均粒径（A）は上記正極活物質の平均粒径

（B）に対する平均粒径比（B/A）が 0.1 以上 100 以下である塊状非晶質炭素とカーボンブラックを上記正極に少なくとも含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】リチウムイオンを挿入離脱する正極とリチウムイオンを挿入離脱する負極と上記正極と上記負極とを分離するセパレータとを含んでなる非水リチウム二次電池であって、上記正極はリチウムイオンを挿入離脱する正極活物質と上記正極活物質の電気伝導性を上げる導電助剤と上記正極活物質と上記導電助剤とを結合する結着剤とが塗布される集電体を含んで構成され、上記導電助剤には、上記導電助剤の平均粒径（A）の上記正極活物質の平均粒径（B）に対する平均粒径比（B/A）が 0.1 以上 100 以下である塊状非晶質炭素と X 線解析法による面指数（002）の面間隔  $d_{002}$  が 0.335 nm から 0.337 nm である黒鉛質炭素との混合物とカーボンブラックとを少なくとも正極に含有すること

を特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 5】請求項 3 または請求項 4 において、上記カーボンブラックは、アセチレンブラックであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 6】請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項において、上記正極の合剤重量当たりの電解液保液率が 10 から 25 wt % であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 7】請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池を複数接続して構成したことを特徴とする電池モジュール。

【請求項 8】請求項 7 において、上記リチウム二次電池には、それぞれ、電池電圧を検出する電池電圧検出部と、それぞれの上記リチウム二次電池に流れる充電電流または上記リチウム二次電池から流れる放電電流を制御する電流制御部と、上記電池電圧検出部からの上記リチウム二次電池の状態に応じて上記電流制御部とを制御する電池制御部とを有することを特徴とする電池モジュール。

【請求項 9】請求項 7 または 8 において、上記リチウム二次電池は、直列接続されてなることを特徴とする電池モジュール。

【請求項 10】請求項 7、8 または 9 において、上記リチウム二次電池は、並列接続されてなることを特徴とする電池モジュール。

【請求項 11】請求項 7 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の電池モジュールを搭載して、モーターを駆動することを特徴とする電気自動車。

【請求項 12】請求項 7 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の電池モジュールを搭載して、駆動されることを特徴とする情報機器。

【請求項 13】請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池を搭載して、駆動されることを特徴とする情報機器。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池及びそれに用いられる導電助剤及びこれを用いた電池システムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題を背景に、モーターのみで走る電気自動車（Pure EV）とエンジンとモーターを併用するハイブリッド自動車（HEV）が注目されている。特に HEV はエンジンとモーターを併用して走行し、制動時の回生エネルギーを用いて電池への充電を行うため、走行中の充電が可能である。したがって燃費の向上や排気ガスの低減と同時に電池の充電ができるという利点をもつ。このため、HEV は今後ますます普及していくものと予想される。HEV 用電池では加速、発進や回生時に、5～20 秒程度の充放電が頻繁に繰り返される。例えば、高速道路合流時などは、50 A を超える

ような電流値で 10 秒程度放電することになる。つまり HEV 用電池には、瞬間的に高いエネルギーを供給できる高出力特性が要求される。高出力特性を実現するためには、電池の内部抵抗を低くし、大電流を流したときの電圧降下をできるだけ小さくしなければならない。特に、このような二次電池では、電子伝導性が悪い正極活物質を用いているため、電池の内部抵抗は正極の極板抵抗の影響を大きく受ける。正極の極板抵抗を低くするためには、導電助剤として黒鉛やカーボンブラックなどの炭素材を添加することが一般的であり、正極活物質と導電助剤の接触性をよくすることで、正極の導電性を向上させ、電池の内部抵抗を低下させる試みがなされている。例えば特開平 10-188955 号公報においては、表面が多孔質な導電剤層により被覆された金属酸化物粒子からなる活物質が多数集合されて構成された正極において、その正極合剤の空隙率を 18%~25% の範囲に設定する電池用電極が開示されている。また、特開平 11-329415 号公報においては、正極活物質の表面に導電性高分子を被覆し、気孔率が 10% 以上 65% 以下である多孔質な正極を備えたリチウム電池が開示されている。これらはいずれも、電極（正極）の空隙率を低下させることなく電子伝導性を向上させようと試みたものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしいずれも、活物質表面を被覆するため、リチウムイオンの拡散が阻害され、リチウムイオンの挿入脱離に起因するインピーダンス上昇をもたらすという問題点があった。

【0004】つまり、正極の極板抵抗による電圧降下は、

①電極合剤中での活物質と導電助剤の接触性に由来する電子伝導支配の抵抗成分

②リチウムイオンの挿入、離脱に由来する粒内拡散支配の抵抗成分

③電解液中で沖合い（この場合、正極活物質から離れた領域）からリチウムイオンが活物質粒子近傍に供給される際に生じるイオン濃度勾配に由来する物質移動支配の抵抗成分

の上記①から③の和によって決定される。

【0005】本発明の目的はリチウムイオンの拡散を阻害することなく、電子伝導性が高く、かつ電解液保液率の大きい電極を実現することで、内部抵抗の物質移動成分を小さくした低抵抗正極を実現し、これにより大電流での入出力特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、正極の極板抵抗の物質移動成分を小さくすることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の特徴は、正極の導電助剤として、X線回折

法により求めた (002) 面の面間隔が  $d_{002} = 0.350 \sim 0.390 \text{ nm}$  であり、前記導電助剤の平均粒径 (A) が正極活物質の平均粒径 (B) に対して  $B/A$  が 0.1 以上 100 以下である塊状非晶質炭素を用いたことにある。

【0008】

【発明の実施の形態】電気自動車、なかでもハイブリッド電気自動車 (HEV) に使用される二次電池は、特に、大電流放電による高出力特性が要求される。

【0009】HEV 用電池としては定格容量 2~20 Ah の電池を用いるのが望ましく、5~20 秒程度の時間で頻繁に充放電を繰り返して使用する。

【0010】このときの充放電電流は、電池容量に対して 10 から 20 C の程度になる。ここで、電池の定格容量を 1 時間で 100% 放電し得る電流値が 1 C である。

【0011】HEV 用電池では 40 から 60% の放電深度を中心として、充放電させるのが望ましい。ここで、電池の放電深度とは、定格容量を 100% としたときの値で表されるものである。これは略して、DOD (Depth of Discharge) と表記される場合がある。例えば、定格容量 5 Ah の電池があった場合に、放電深度 50% の状態とは、満充電状態から 2.5 Ah の電気量を放電した状態を指すものである。

【0012】次に、本発明に関連する技術である HEV 用電池の特性について、図 1 を用いて説明する。

【0013】図 1 (a), (b), (c)、それぞれは、定格容量が 10 Ah の電池を、DOD 50% とし、10、20、30 秒間のそれぞれの時間 150 W で定電力放電させたときの放電曲線を示す。放電開始直後に急激な電圧降下が見られた後、電圧は緩やかに変化する。しかし、放電時間経過に伴い、放電後半部分での電圧降下は次第に大きくなる。

【0014】この電圧降下がより小さいことが、HEV 用電池に望ましい高出力特性である。

【0015】一方、図 2 では図 1 と同様の放電 (DOD 50% とし、10、20、30 秒間のそれぞれの時間 150 W で定電力放電) を定格容量が 5 Ah の電池で行ったときの、放電曲線を示す。この場合、30 秒放電では 20 秒以降の電圧降下が大きく出力が取り出せないという問題が起こる。このように定格容量の小さな電池にすると、所定の出力を取り出すことが可能な時間が短くなる。

【0016】HEV 車の燃費向上のため、HEV 用電池では特に重量の軽減が要求される。電池の重量を軽減する手段としては、電池の活物質量を減らして電池を軽くすることが挙げられる。しかし、これは電池容量を小さくすることに他ならない。従って、電池の容量を小さくしても、大電流放電時の電圧降下が小さく、電圧変化の緩やかな部分が長く続く電池が望まれる。

【0017】しかし、前述のように容量の小さな電池で

は、同じ放電をした場合に、電圧降下が大きくなるという問題があった。

【0018】HEV用電池では最大20秒程度の放電を維持することが必要であり、特に放電後半での電圧降下を抑制することが課題である。本発明は、前記課題を解決する手段を与える低抵抗正極に関する。

【0019】ここで電池の出力、内部抵抗及び正極の極板抵抗と、これらの関係について説明する。

【0020】電池の出力とは、電池が充放電可能な単位時間あたりのエネルギー（W：ワット）を言う。この出力が電気自動車の車輪駆動用電動機を駆動可能にするだけの電力を満たさなければ、電気自動車を動かすことはできない。

【0021】前記出力は、単電池または二次電池モジュールの重量あたりの出力や体積あたりの出力として性能が比較される。電気自動車用途（Pure EV及びHEV問わず）の二次電池及び二次電池モジュールにおいては、軽量であることが重要なため、重量出力密度（W/kg）の高いことが必要とされる。

【0022】電池に負荷を接続して電流を流した場合、電池の出力電圧は、電流を流す前の電圧と比べて低下する。これは、電池の内部抵抗によるものである。出力は（電圧）×（電流）で表される物理量であり、内部抵抗により電池の出力電圧が低下することは電池の出力低下につながる。

【0023】本発明者らは、電池の内部抵抗が正極の極板抵抗によって決定されることを見出した。また、本発明者らは、正極の極板抵抗は、電極合剤中での活物質と導電助剤の接触性によって決定される電子伝導支配の抵抗成分以外に、リチウムイオンの挿入、離脱により決定される活物質粒内拡散支配の抵抗成分、及び、電解液中で沖合いからリチウムイオンが活物質粒子近傍に供給される際に生じるイオン濃度勾配によって決定される物質移動支配の抵抗成分から成ることを見出した。

【0024】本発明者らの検討によると、前記3種類の抵抗成分のうち、第3番目の物質移動支配の抵抗成分は、放電後半部分の電圧降下に特に関わるものであり、これは電池を構成する正極合剤中に含有されている電解液の保液量に由来するものであることを明らかにした。

【0025】そこで、本発明では、塊状非晶質炭素を導電助剤として用いることで、保液率の高い電極を実現し、さらにこれによって実現された低抵抗正極を用いることで、高出力電池を実現するものである。

【0026】ここでは、本発明における非水リチウム二次電池の正極の作製方法と、導電助剤として用いる塊状非晶質炭素について説明をする。

【0027】リチウム二次電池の正極は、正極活物質、導電助剤、結着剤、集電体からなる。正極活物質は一般に高抵抗であるため、導電助剤として炭素粉末を混合することにより、正極活物質の電気伝導性を補っている。

【0028】黒鉛系導電剤を主たる導電助剤として用いるのが一般的であった。正極は、一般的に以下に示すようにして作製される。

【0029】正極活物質、導電助剤、結着剤、および有機溶媒を混合した正極スラリーをまず作製する。これをロール転写やドクターブレードのような塗布機を用いて、アルミニウム箔を用いた集電体上へ塗布する。アルミニウム箔の厚みは、10から30 $\mu\text{m}$ とすることが望ましい。前記の塗布した正極は、80から120 $^{\circ}\text{C}$ の温度で乾燥させ、ロールプレスで圧縮成型する。

【0030】さらにこれを100から150 $^{\circ}\text{C}$ の温度で真空乾燥して正極を作製する。

【0031】ロールプレスする際の線圧は、100から300 $\text{kg}/\text{cm}$ とするのが望ましく、最終的に形成された正極の電極密度は、2.4 $\text{g}/\text{cm}^3$ から3.0 $\text{g}/\text{cm}^3$ とすることが望ましい。さらに、2.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ から2.8 $\text{g}/\text{cm}^3$ とすることがより望ましい。

【0032】本発明は、リチウム二次電池の正極の導電助剤とこれを用いて作製した正極及び、このような正極を用いたリチウム二次電池に関わるものである。本発明は、前記正極の導電助剤として塊状非晶質炭素を用いたことを特徴とする。

【0033】塊状非晶質炭素とは、以下に詳しく述べるようなものである。

【0034】一般に、正極の導電助剤としては、黒鉛や10 $\text{nm}$ 程度の微少な粒径を有するカーボンブラックなどの炭素材が使用されていた。

【0035】炭素材は大きく分けて黒鉛質炭素材と非晶質炭素材に分けることができる。炭素材では、六角網面の積層体を基本構造としており、この六角網面が3次元規則性をもって積層されたものが黒鉛である。この黒鉛構造、つまり六角網面積層の規則性に依じて炭素が黒鉛化しやすい易黒鉛化性炭素と、黒鉛化しにくい難黒鉛化性炭素に分類される。

【0036】易黒鉛化性炭素にはコークス、難黒鉛化性炭素にはアセチレンブラックなどのカーボンブラックがある。黒鉛は石油コークス或いは石炭ピッチコークス等から得られる易黒鉛化性炭素材料を2500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で熱処理して得られる。

【0037】一方、コークスは石炭残渣、石油残渣やコールタールピッチを熱処理して得られる。カーボンブラックは、天然ガスやアセチレンガスを熱分解して得ることができる。ここで、難黒鉛化性炭素は炭素粒子内部に細孔、または空隙を有するという特徴がある。

【0038】一般に、前記アセチレンブラックなどの従来の難黒鉛化炭素は、平均粒径が10から50 $\text{nm}$ 程度の極めて微細な粒子であって、BET比表面積が5から50 $\text{m}^2/\text{g}$ といった大きな比表面積を持つ。

【0039】これに対して、本発明では導電助剤として塊状非晶質炭素を用い、その仕様として5 $\mu\text{m}$ 以上の粒



径の粒子を含み、平均粒径では0.1 から30  $\mu\text{m}$ のものをを用いたことが特徴である。この場合比表面積値は従来の難黒鉛化性非晶質炭素材料とは異なり、0.5 から5.0  $\text{m}^2/\text{g}$ の比較的小きな値となる。

【0040】本発明の塊状非晶質炭素は、従来の黒鉛系導電剤と同様の粒径を持ちながら、難黒鉛性炭素の性質を合わせ持っており、空隙や微細孔を粒子内部に有している。従来の微細な粒子性状を持つ難黒鉛化性炭素に対して、黒鉛と類似した粒径の比較的大きな粒子形状という意味で、本発明に用いた非晶質導電剤を塊状非晶質炭素と呼ぶことにする。

【0041】前記塊状非晶質炭素を正極の導電助剤として用いた場合、前述のように粒子内部に空隙や微細孔を有している効果や、黒鉛導電剤のように電極プレス時に急激に密度が上昇して、電極の空隙率を下げる事ができない機械的性状の効果により、保液率を高くすることが可能となる。これによって放電後半の電圧降下を抑制した低抵抗正極とすることができる。

【0042】一方、従来の黒鉛系導電剤を用いた場合には、黒鉛は空隙の少ない材料であるのに加えて、黒鉛の材料的な特徴として前記電極作製プロセスのプレス工程において、六角網面が規則的に積層されている構造のため、圧力を加えると前記空隙がつぶれて密度が1.2 から2.5倍程度に上昇してしまい、電解液の保液量の高い正極を得ることができなかった。

【0043】さらに、従来の難黒鉛化性非晶質炭素は粒度が微細で高密度が小さいために、電極密度を2.4  $\text{g}/\text{cm}^3$ 以上に上げることが困難で、密着性の悪さから電極の機械的強度を保つことができずに電池のサイクル寿命を低下させるという問題点があった。本発明は、前記塊状非晶質炭素を用いることで、電極の強度を低下させることなく保液性の高い正極を実現するものである。

【0044】塊状非晶質炭素と黒鉛系導電剤には以下のような違いがある。導電助剤粉末の結晶構造をX線回折で測定した場合に、黒鉛系導電剤では $2\theta = 28^\circ$ 付近に半値幅 $0.1^\circ$ 以下の鋭く、強い回折ピークが見られるのに対し、非晶質炭素では、 $2\theta$ が $20^\circ$ から $30^\circ$ にかけて、ブロードな弱い回折ピークが見られるのみである。X線回折法により求めた(002)面の面間隔は、黒鉛系導電剤では $d_{002} = 0.335 \sim 0.337 \text{ nm}$ 、易黒鉛化炭素が $d_{002} = 0.34 \sim 0.36 \text{ nm}$ 、難黒鉛化性炭素が $d_{002} = 0.35 \sim 0.39 \text{ nm}$ の程度である。結晶構造的に見ると塊状非晶質炭素は難黒鉛化性炭素と、同等の特徴を有している。

【0045】透過型電子顕微鏡を用いてこれらの炭素材の格子像を観察すると次のような特徴が見られる。

【0046】黒鉛では、層構造を示す縞模様が平行に整然と並ぶ。この縞はほぼ直線であり、1本1本は黒鉛構造の六角網面の1層1層を示す。

【0047】易黒鉛化性炭素では、黒鉛ほど縞模様が整

然とは並ばないものの、縞模様の重なりを多少見ることが出来る。1本1本の縞は黒鉛のものより短く、多少の歪みが見られ、縞の間隔は黒鉛より広くなる。

【0048】難黒鉛化性炭素は易黒鉛化性炭素よりも小さな層の重なりが見られるがその方向はまちまちである。本発明の塊状非晶質炭素は、難黒鉛化炭素と同様の不規則な六角網面の構造を有したものである。

【0049】さらに、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した場合の違いを説明する。

【0050】黒鉛系導電剤の粒子は5から10  $\mu\text{m}$ のものが主体で、そのアスペクト比は比較的大きく、扁平な構造をしている。これは、前記六角網面が規則的に配列した結晶を取っていることを反映したものである。

【0051】これに対して、塊状非晶質炭素は黒鉛系導電剤同様の粒子径を持っているものの、形状に異方性はなく、アスペクト比は1に近い。六角網面の形成が等法的であることを反映したものである。この特性は、前記電極作製のプレス工程を経た正極形状を観察することで、より明らかになる。

【0052】前記黒鉛系導電剤を用いた正極では、黒鉛が層間でずれて形状がつぶれるために、正極活物質の粒子間に入り込む形状となる。これに対して、塊状非晶質炭素を用いた正極では、導電助剤の形状は保たれておりこれによって確保された空隙に電解液が吸収され、保液性の高い低抵抗正極が得られるものである。

【0053】本発明で用いた塊状非晶質炭素は、以下に示す特徴を有するものである。前記塊状非晶質炭素は、易黒鉛化性炭素の層間の架橋を強化して擬似的に難黒鉛化して作製することができ、X線回折法により求めた(002)面の面間隔が $d_{002} = 0.350 \sim 0.390 \text{ nm}$ 、平均粒径は0.1 ~ 50  $\mu\text{m}$ であるものが望ましい。

【0054】本発明の高出力リチウム二次電池は、以下のように作製される。

【0055】本発明のリチウム二次電池は、第一の電極としての正極と第二の電極としての負極とを有し、両極の間でリチウムイオンがやりとりされることによって充放電が可能な電池である。両極にあって、リチウムを含有もしくは吸蔵する物質のことを活物質と称する。正極の活物質は、リチウムを含有する酸化物からなる。これは例えば、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ のような層状構造を有する酸化物や、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のようなスピネル型の結晶構造を有する酸化物である。高出力を得るためには、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ のようなMnの酸化物を用いるのがより望ましい。本発明では $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ において、 $x = 0.01 \sim 0.33$ なる正極活物質あるいは、Mnの一部をCoやCr等の他の元素で置換した正極活物質 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $y$ は0.02から0.10が望ましい)を用いた。

【0056】また、置換量 $y$ をさらに多くして、0.1

$\leq y \leq 1.0$ とした正極活物質を用いて4V以上の電位で動作させる場合にも本発明は有効である。そのときのxの範囲は、 $0 \leq x \leq 1.3$ とするのが望ましい。

【0057】正極活物質と本発明による塊状非晶質炭素を用いた正極は、以下のように作製される。粉末状の正極活物質と塊状非晶質炭素導電材、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤を混合し、スラリーとする。

【0058】塊状非晶質炭素の平均粒径(A)と前記正極活物質の平均粒径(B)との比 $B/A$ は、100以下となるようにすることが望ましい。また、塊状非晶質炭素には、X線回折法により求めた(002)面の面間隔が $d_{002} = 0.350 \sim 0.390 \text{ nm}$ となるものを用いる。この合剤を例えば厚さ15~20 $\mu\text{m}$ 程度のアルミニウム箔などの集電体上に塗布し、乾燥プレスすることで正極とする。プレス後の電極塗布厚は10~150 $\mu\text{m}$ にするのが望ましい。

【0059】また、正極活物質の混合比は、合材中に50~95(wt%)のようにすることが望ましい。

【0060】導電助剤として塊状非晶質炭素に重量比で1~50%程度のカーボンブラックを混合して電極強度を調整して用いることもできる。また、黒鉛系導電剤と本発明の非晶質導電助剤を併用することで、電極密度や保液率を調整することもできる。前記のように本発明の塊状非晶質炭素を他の導電助剤と混合して用いる場合、本発明の塊状非晶質炭素導電剤を他の導電助剤に対して、50wt%以上の割合で用いる必要がある。

【0061】負極活物質にはリチウムを吸蔵することのできる材料である、例えば、黒鉛やコークスなどの炭素系材料を用いる。 $\text{SnO}_2$ 等の酸化物負極や、Li、SiやSnなどを含有した合金材料を用いても構わない。窒素を含有した材料も用いることができる。

【0062】これらをCuの集電体の上に、前記正極と同様に結着剤を用いて塗布して、プレス乾燥して負極を作製するものである。

【0063】前記正極と負極の間に、厚さ15~60 $\mu\text{m}$ の多孔質セパレータをはさんで円筒状乃至は扁平な楕円状に捲回するかまたは、袋状のセパレータに挿入して交互に重ねることで電極群を形成する。

【0064】前記電極群を円筒または、角形の形状をしたステンレスあるいはアルミニウム、あるいはニッケル等でメッキした金属製の缶に収納して密閉する。

【0065】ここに、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの有機溶媒に6フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )、4フッ化硼酸リチウム( $\text{LiBF}_4$ )などのリチウム塩電解質を体積濃度で0.5から2M程度含有した電解液を封入して電池とする。

【0066】本発明の正極を用いたリチウム二次電池の構造について図3を用いて説明する。

【0067】図3のリチウム二次電池は、帯状正極31と帯状負極32を、セパレータ33を挟んで重ねあわせて、渦巻き状に捲回した渦巻き状電極を電池缶34に収容した構成である。

【0068】電池缶34内には、電解液が注入されている。また、渦巻き状電極の上下には、電池缶34との間に絶縁板35が配置されている。

【0069】図3のリチウム二次電池の製造手順は、以下のとおりであるが、手順などはこれに限定されるものではなく、このような工程があればよい。

(1) まず、上記帯状正極31と上記帯状負極32の塗布電極を所定の長さに切断する。

(2) 電流引き出し用のタブ部36をスポット溶接または超音波溶接により形成する。タブ部36は長方形の形状をした集電体と同じ材質の金属箔からできており、電極から電流を取り出すために設置するものである。HEVのように大電流放電による高出力特性の要求される電池では、タブを複数個取り付けることが望ましい。

(3) タブ付けされた電極は多孔性樹脂例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどからなるセパレータ33を間に挟んで重ね、これを円筒状に捲いて電極群となし、円筒状容器に収納する。あるいは、セパレータに袋状のものを用いてこの中に電極を収納しこれらを順次重ねて角形容器に収納しても良い。

【0070】容器の材質はステンレスまたは、アルミニウムを用いるのが望ましい。

(4) 電極群を電池容器に収納した後に、電解液を注入し密封する。電解液としてはジメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の溶媒に電解質として $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ などを溶解させたものを用いるのが望ましい。電解質濃度は、0.7Mから1.5Mの間とするのが望ましい。電解液を注液して、電池容器を密閉して図3に示すリチウム二次電池が完成する。

【0071】正極の放電特性、及び電解液保液率の測定方法について以下に示す。合剤が片面のみに塗布されている正極極板を直径15mmの円盤状に打ち抜き金具を用いて打ち抜き、試験正極を作製する。また製品として完成されたリチウム二次電池の正極極板を調べる場合、アルゴン等の不活性雰囲気中でリチウム二次電池を解体し、正極極板を取り出すことで正極極板の特性を評価することが可能である。

【0072】解体電池の正極極板を分離し、例えばジメチルカーボネートなどの有機溶媒で十分に洗浄し、洗浄液を十分に乾燥させる。

【0073】正極極板が両面に塗付されたものである場合は、N-メチルピロリドンやアセトン等の溶媒を用いてその片面を完全に剥離させる。この片面のみに正極合剤が塗布されている正極極板を直径15mmの円盤状に打ち抜き金具を用いて打ち抜き、試験正極を作製する。

【0074】試験正極中の正極合剤の重量は、試験正極の重量を測定し、集電体のアルミニウム箔の重量を引くことで知ることができる。この正極合剤重量に、正極活物質の重量%を乗ずることで正極活物質の重量を知ることができる。前記試験正極を用いて、以下に示す試験電池をアルゴン等の不活性雰囲気中で作製し、正極の電気化学特性を金属Li基準で測定する。

【0075】試験電池は、図4に示すような構成であり、正極41と金属Liを用いた負極42とセパレータ43とを用い、これらをセパレータ43、負極42、セパレータ43、正極41、セパレータ43の順に積層している。この積層体をステンレス板44の間に圧力をかけた状態で挟み込み、容器45中の有機電解液46中に浸している。セパレータ43は、厚さ40 $\mu$ mの微多孔性ポリエチレンフィルムである。正極41は、正極活物質が存在する面が、セパレータ43を介して負極42と対向するように積層する。電解液46は、体積比が1:2のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に電解質としてポリフッ化ビニリデンを前記混合溶媒に対し1モル/リットル含有させたものを用いた。

【0076】このような構成の試験電池を、充電電流レート0.25C（4時間率）で4.3Vまで定電流充電し、その後、放電レート0.25Cで3.0Vまで定電流放電させる充放電を行った。上記条件での充電、放電を1サイクルとし、これを5サイクル程度行った後、充電レート0.25Cで4.3Vまで充電して充放電を一旦停止する。ここで充放電を5サイクル程度実施するのは、正極容量を安定させるためである。

【0077】この状態から定電流源を用いて試験電池を10秒間放電し、このときの試験電池の電圧変化を数ミリ〜数十ミリ秒間隔で測定する。この放電後、再び満充電状態まで充電し、次の放電を行う。放電電流は1C相当から徐々に上げていく。このとき試験電池に40mA/cm<sup>2</sup>の電流を流したときの放電開始5秒目における試験電池の電圧降下が1.0V以下であることが望ましい。この10秒間放電試験により得られた放電曲線から放電開始5秒目の試験電池の電圧を読み取り、放電開始前の電圧との差である電圧降下 $\Delta V$ を求める。各放電電流毎の $\Delta V$ をプロットすることで得られるI- $\Delta V$ 特性から、この傾きを求めることで試験電池の内部抵抗を測ることができる。尚、ここでは満充電状態（DOD=0%）からの放電について測定を実施しているが、各DOD毎での測定も可能である。

【0078】また正極の電解液保液率は以下の方法で簡易的に測定することができる。正極を3.0cm×3.0cmの大きさに切り出て、アルゴン等の不活性雰囲気中のグローブボックス内に入れる。次にこの正極の重量 $W_a$ を測定後、電解液に10分間浸す。このあと正極を電解液から取り出し、表面に付着した電解液を吸湿性の不織布などで電極に損傷を与えないように静かに拭き取ってか

ら正極の重量 $W_b$ を測定する。ここで正極の重量 $W_a$ 、 $W_b$ には集電体であるアルミニウム箔の重量が含まれている。そこで、予め測定しておいた3.0cm×3.0cmのアルミニウム箔の重量 $W_c$ を用いて正極合剤重量を求める。この結果電解液に浸す前後の正極合剤の重量は、それぞれ $W_a - W_c$ 、 $W_b - W_c$ であり、この値を用いて、 $(W_b - W_a) / (W_a - W_c) \times 100$  (%) を計算し、この値を電解液保液率とする。

【0079】前記試験電池を用いて図5に示すような正極の放電曲線の過渡特性を詳細に調べることで、正極の電圧降下要因が以下に述べる①から③の3つの成分から構成されていることが明らかになってきた。①は電極合剤中での活物質と導電助剤の接触性によって決まる電子伝導成分、②はリチウムイオンの挿入、離脱に由来する粒内拡散成分、③は電解液からのリチウムイオン供給により決定される物質移動成分である。①は放電開始後、数ミリ秒、②は1秒程度、③は②よりも遅く発生する電圧降下である。最高20秒程度の放電時間が要求されるHEVでは③に起因する電圧降下を可能な限り小さくすることが重要であり、このとき正極の電解液保液率を10から25wt%にすることが望ましい。

【0080】本発明は正極の導電助剤に塊状非晶質炭素を用いることで前述の課題を解決した。

【0081】本発明のリチウム二次電池を複数個接続して二次電池モジュールを得るためには、以下のように行う。得ようとする電圧に応じ、複数の電池を直列に接続する。これらの個々の電池電圧を検知する手段と、各電池に流れる充電及び放電電流を制御する手段を設置し、さらに前記2つの手段に指令を与える手段を設ける。これらの各手段の間では、電気的な信号によって通信が行われるようにする。

【0082】例えば、上述の電池モジュールは、二次電池部と制御部とからなり、制御部はリチウム二次電池それぞれの電池電圧を検出する電池電圧検出部と、それぞれのリチウム二次電池に流れる充電電流または上記リチウム二次電池から流れる放電電流を制御する電流制御部と、電池電圧検出部からのリチウム二次電池の状態に応じて電流制御部とを制御する電池制御部とを有する構成の電池モジュールとすることができる。なお、上述のリチウム二次電池の状態に応じた電流の制御とは以下のとおりである。

【0083】充電時においては、前記電池電圧を検出する手段（または電池電圧検出部）により検出された各電池の電圧があらかじめ設定された充電電圧より低いときには電池に電流を流して充電を行う。電圧が前記設定された充電電圧に達した電池は、指令を与える手段（または電池制御部）からの電気的な信号により充電電流を流さないようにして、電池が過充電されることを防止する。また放電時には、同様に各電池の電圧を前記電圧検出手段により検知し、電池が所定の放電電圧に達したと

きには放電電流が流れないようにする。電池電圧を検出するときの精度は、0.1 V 以下の電圧分解能を有することが望ましく、さらに望ましくは 0.02 V 以下となるようにする。このように各電池の電圧を精度よく検出し、かつ電池が過充電または過放電することなく動作するように制御することで、二次電池モジュールを実現することができる。

【0084】本発明のリチウム二次電池の用途としては、特に限定されない。例えばパーソナルコンピュータ、ワープロ、コードレス電話子機、電子ブックプレーヤ、携帯電話、自動車電話、ポケットベル（登録商標）、ハンディターミナル、トランシーバ、携帯無線機等の携帯情報通信機器の電源として、あるいは携帯コピー機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、ラジオ、テーブルコーダ、ヘッドホンステレオ、ポータブル CD プレーヤ、ビデオムービー、電気シェーバー、電子翻訳機、音声入力機器、メモリーカード、等の各種携帯機器の電源として、その他、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オーブン電子レンジ、食器洗い機、乾燥器、洗濯機、照明器具、玩具等の家庭用電気機器、さらに産業用途として、医療機器、電力貯蔵システム、エレベータ等への適用が可能である。

【0085】本発明は、特に、高出力を必要とする機器やシステムにおいて特に高い効果を示し、例えば電気自動車、ハイブリッド電気自動車、ゴルフカート等の移動体用電源として使用があげられる。

【0086】本発明の二次電池を用いて電気自動車を実現するには、以下のようにするものである。得ようとする電圧に応じて複数の電池を直列に接続して各モジュールを構成する。容量を得るために、必要に応じさらにこれを並列に接続することもできる。さらに前記モジュールを複数個直列に接続して、供給する電圧を高くすることもできる。電動機を駆動するためには、30 ないし 300 V 程度に電圧を上げて使用することがより望ましい。

【0087】このように、電池や電池モジュールを直列にして供給電圧を高めることにより、電動機の効率を高めることができる。本発明のリチウム二次電池から成る電池モジュールは、自動車の構成部分のどの位置に設けてもかまわないが、望ましくは、座席下部や座席後部のような比較的溫度変化の小さい場所や、衝突時において安全性を確保できる場所であることが望ましい。

【0088】電池モジュールは走行時には発熱により温度上昇があるため、必要に応じ強制空冷や、水冷等の手段により冷却することが望ましい。あるいは熱伝導性のよい放熱板のような手段を設けてもよい。

【0089】電気自動車を駆動する電動機は、直流電動機、誘導電動機、同期電動機のいずれを用いてもよい。直流電動機を用いるときは、サイリスタを用いたチョッパ回路を用いて電圧を可変することにより速度制御を行

うことが望ましい。

【0090】また交流式の誘導電動機や同期電動機を用いる場合は、インバータ回路を用いてあらかじめ前記モジュールから供給される直流電圧を交流に変換して用いる。速度制御は回転子に可変抵抗を接続し、または、可変抵抗の代わりに整流子及びインバータ回路を用いて交流側に電力を変換してもよい。

【0091】電動機は自動車駆動時の発熱があるため、水冷もしくは強制空冷してこれを用いるのが望ましいので、水冷却装置や空気冷却装置の付加が考えられる。

【0092】電動機から伝えられる動力は、車輪を駆動しこれによって電気自動車が推進する。減速時の慣性エネルギーを有効に利用するために、別途設置した回転軸に接続された発電機を用いて減速時に発電し、これにより得られた電気エネルギーを電池モジュールに供給するいわゆる回生充電を行ってもよい。

【0093】また本発明のリチウム二次電池を用いて、内燃機関と電動機を動力源とする電気自動車、いわゆるハイブリッド電気自動車を得るには以下のようにするものである。得ようとする電圧に応じて複数の電池を直列に接続して各モジュールを構成する。容量を得るために、必要に応じさらにこれを並列に接続することもできる。さらに前記モジュールを複数個直列に接続して、供給する電圧を高くすることもできる。電動機を駆動するためには、30 ないし 300 V 程度に電圧を上げて使用することがより望ましい。このように、電池や電池モジュールを直列にして供給電圧を高めることにより、電動機の効率を高めることができる。

【0094】本発明のリチウム二次電池から成る電池モジュールは、自動車の構成部分のどの位置に設けてもかまわないが、望ましくは、座席下部や座席後部のような比較的溫度変化の小さい場所や、衝突時において安全性を確保できる場所であることが望ましい。電池モジュールは走行時には発熱により温度上昇があるため、必要に応じ強制空冷や、水冷等の手段により冷却することが望ましい。あるいは熱伝導性のよい放熱板のような手段を設けてもよい。

【0095】電気自動車を駆動する電動機は、直流電動機、誘導電動機、同期電動機のいずれを用いてもよい。直流電動機を用いるときは、サイリスタを用いたチョッパ回路を用いて電圧を可変することにより速度制御を行うことが望ましい。また交流式の誘導電動機や同期電動機を用いる場合は、インバータ回路を用いてあらかじめ前記モジュールから供給される直流電圧を交流に変換して用いる。速度制御は回転子に可変抵抗を接続し、あるいは可変抵抗の代わりに整流子及びインバータ回路を用いて交流側に電力を変換してもよい。電動機は自動車駆動時の発熱があるため、水冷もしくは強制空冷してこれを用いるのが望ましい。

【0096】電動機から伝えられる動力は、例えば、遊

星歯車等を用いた動力分割機構により、前記電動機とは別に設けたガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関からの駆動力と合成されて車軸に伝えられる。

【0097】前記動力分割機構は特にこれを設ける必要はなく、常に電動機と内燃機関の両者により駆動してもかまわない。この場合電動機は前記内燃機関の回転軸に直結して用いられるものである。車速に応じて内燃機関の回転数と、電動機の回転数を制御する電子回路を設け、これにより2つの異なる動力を制御してハイブリッド電気自動車を進進させる。減速時の慣性エネルギーを有効に利用するために、別途設置した回転軸に接続された発電機を用いて減速時に発電し、これにより得られた電気エネルギーを電池モジュールに供給するいわゆる回生充電を行ってもよい。電動機と内燃機関の動力としての使い分けは、発進時や加速時など内燃機関の燃焼効率の低い時に、電動機の推進力が主となるように用いることが望ましいが、電動機を常に使用して内燃機関の推進力を補助するように使用することもできる。

【0098】さらにまた本発明のリチウム二次電池を用いて、内燃機関によって駆動される発電手段または、電気化学的な発電機関を搭載し、同時に具備した電動機によって駆動される電気自動車を得るには以下のようにするものである。まず電気化学的な発電手段として、熔融塩型や固体型の燃料電池を用いることが望ましく、また、ガソリンエンジンやディーゼルエンジン等の内燃機関によって駆動される発電機を用いることもできる。前記燃料電池を用いる場合は、水素ガスを燃料として供給し、これを酸素極側で酸素と反応させて電力を得るものである。供給される水素は、水素吸蔵合金により吸蔵させて搭載してもよく、加圧ボンベにより搭載してもよく、さらに、メタノールや天然ガス等の形態で搭載し、触媒反応を用いて分解生成した水素であってもよい。燃料電池や発電機により発生した電力を本発明のリチウム二次電池に貯蔵し、貯蔵した電力により電動機を駆動し電気自動車を進進させる。燃料電池は発電開始時の効率が低いため、あらかじめ貯蔵しておいた電力により走行することが可能となる。

【0099】本発明のリチウム二次電池を用いたこれらの電気自動車は、得ようとする出力に対し、搭載する二次電池モジュールが従来の二次電池モジュールに比べより小型かつ軽量となるため、車体の軽量化による燃費の向上、省スペース化に効果大きい。

【0100】次に、従来の塊状非晶質炭素を含まない正極板及びこれを用いたリチウム二次電池の比較例に対して本発明の正極板及びこれをリチウム二次電池の実施例を比較して具体的に説明する。尚、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

【0101】比較例1として、以下に説明する。

【0102】本比較例1におけるリチウム二次電池の正極は次のように作製した。

【0103】正極活物質には平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ を用いた。また、導電助剤には平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、比表面積 $13\text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛質炭素と平均粒径 $0.04\mu\text{m}$ 、比表面積 $40\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを重量比4:1となるように混合したものを用いた。

【0104】結着剤としてポリフッ化ビニリデン8wt%を予めN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、前記正極活物質、混合した導電助剤及び、ポリフッ化ビニリデンが重量比80:13:7となるように混合し、混合機で十分に混練した。混練した材料はスラリー状となるので、これを転写式の連続塗工機で塗布した。塗工機で塗布するには、前記スラリーを塗布機のタンク部に注入して転写ロールに添着させた。塗布厚みは、転写ロールに近接して設置されたブレードのギャップ高さを変えることでこれを調整した。

【0105】本比較例1では集電体として、幅 $100\text{mm}$ のアルミニウム箔を厚さ $20\mu\text{m}$ のロール状に巻いたものを用いた。片面を塗布した後に、 $90^\circ\text{C}$ の温度で乾燥して、さらに裏面に同一の条件で電極を塗布した。これを、ロールプレスでプレスして電極を作製し、正極合剤塗布厚は表面、裏面ともにそれぞれ $50\mu\text{m}$ とした。このときの電極密度は $2.80\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

【0106】作製した電極を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)観察した。観察条件は加速電圧5.0kV、ビーム電流 $10\mu\text{A}$ とした。正極活物質は図6の61に示すように、明るいコントラストで観察された。図中62の黒鉛質炭素導電材と63のカーボンブラックは、暗いコントラストで観察された。図中62の黒鉛質炭素導電材はプレス工程によって形状が変化して、粒径状がつぶれて変形していた。このため、電極の空隙が減少し保液率が低下する。保液率を測定したところ、8.3wt%であった。

【0107】電極のX線回折パターンを調べたところ、正極活物質による図7中の71に示す強い強度の回折ピークの他に、同程度の強度の黒鉛質導電材による回折ピーク72が見られた。回折角から求めたd値は、 $0.335\text{nm}$ であった。

【0108】次に、本比較例1の正極板の片面から正極合剤を剥離後、直径 $15\text{mm}$ の円盤状に打ち抜いて正極とし、図4に示す試験用電池を作製して満充電状態から正極板あたりの電流密度 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流で10秒間放電を行った。

【0109】前記試験電池を放電したとき放電波形を図8中の8aに示す。このときの5秒目の電圧降下は1.31Vであった。

【0110】また各放電電流に対する5秒目の電圧降下から得られる $I-\Delta V$ 特性は図9中の9aのようになり、この傾きから求めた極板抵抗は $20.3\Omega$ であった。

【0111】次に本比較例1の正極板を $390\text{cm}$ 長に切



断し、電極塗布部に隣接して片端に設けた正極合材を塗布しない部分に、電流を端子に流すための集電タブを設けた。集電タブは正極集電体のアルミニウム箔と同じ材料を用いて、これを2 cm間隔で電極の片側にこれを設けた。負極活物質には、平均粒径10  $\mu\text{m}$ の非晶質炭素を用いた。負極を作製するために、負極活物質と結着剤ポリフッ化ビニリデンを、95:5の重量比で混合して混練機でよく攪拌した。正極と同様にロール転写式の塗工機で塗布厚30  $\mu\text{m}$ とした非晶質炭素の負極を正極と同様の方法により幅105 mm、厚さ20  $\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布、プレスして負極を作製した。負極板は400 cm長に切断し、正極板と同様に集電タブを2 cm間隔で取り付けた。前記集電タブ材料は、前記負極集電体と同じ材料を用いた。正極板、厚さ40  $\mu\text{m}$ のポリエチレン多孔質セバレータ、負極板、第2の多孔質セバレータの順にこれを重ねて捲回機でセンターピンを中心として巻き取り、電極群を作製した。前記電極群の集電体を、外形直径(管径)40 mm、高さ(管長)120 mmのステンレス製の密閉容器に挿入する。正極集電タブを集電用締め金具でかしめて接続し、電池の正極端子に接続する。負極の場合も同様にして、負極集電タブを集電用締め金具を用いて電池の負極端子に接続する。この後に、真空中で5時間の乾燥工程を経た後に、電解液を50  $\text{cm}^3$  注入する。本比較例では、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で1:2の割合で混合したものを用いた。電解質は1 M濃度のLiPF<sub>6</sub>。塩を用いた。完成したリチウム二次電池の重量は318 gであった。

【0112】本比較例1の電池を用いて以下のような手法で特性の測定を行った。電池を4.2 Vまで3 Aの定電流で充電し、その後4.2 Vで定電圧充電をする定電流定電圧充電を4時間行った。充電が終了した後に、3 \*

\* 0分の休止時間をおき、放電終止電圧2.7 Vまで、3 Aの電流で放電した。同様の充放電を3サイクル繰り返し、3サイクル目の放電容量(初期容量)を測定したところ、9.2 Ahであった。この後、電池を3 Aで再び4.2 Vまで充電をした。充電方法は定電流定電圧充電として、総充電時間を4時間とした。充電終了後30分の休止時間をおき、5 A、10 A、25 A、50 A、100 Aの電流で10秒間の短い時間での放電を行った。各放電後30分休止し、その後、それぞれの放電により放電した容量分を3 Aで充電する。例えば5 Aで10秒間放電した後の充電は3 Aで17秒間行う。この充電後には30分の休止を置き、電池の電圧が安定した後に次の測定をするようにした。図10中の10 aに本比較例1の電池での測定結果を、横軸を測定時の電流値とし、縦軸を測定開始5秒目の電圧として示す。前記のようにして得られた電圧の測定結果を図11のように、最小自乗法で求めた直線で外挿しあらかじめ規定した電圧値の2.5 Vと交わる点P(限界電流値)を求めた。電池の出力密度を、(限界電流値)×2.5として計算したところ1.5 kW/kgであった。

【0113】以下に実施例1を説明する。本発明におけるリチウム二次電池の正極は、次のように作製した。正極活物質はLi<sub>1.0</sub>, Mn<sub>1.0</sub>, O<sub>1.0</sub>とし、導電助剤は塊状非晶質炭素とした。それぞれについて平均粒径の異なるものを用いて、表1に示す組み合わせ(正極板No.11~19)で9種の正極板を作製した。正極活物質、塊状非晶質炭素導電材、結着剤の重量比は比較例1と同様に、80:15:5とした。

【0114】

【表1】

正極板No.	塊状非晶質炭素 平均粒径(A)( $\mu\text{m}$ )	活物質平均粒径 (B)( $\mu\text{m}$ )	B/A	保液率(%)	電極密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	極板抵抗 ( $\Omega$ )
11	8	10	1.25	14.8	2.59	10.8
12	2	10	5	13.8	2.64	11.1
13	20	10	0.5	15.5	2.54	10.9
14	0.1	10	100	16.8	2.46	12.3
15	2	20	10	14.1	2.64	11.8
16	0.8	20	25	13.2	2.70	11.3
17	0.1	20	200	30.6	1.82	36.3
18	20	1	0.05	33.0	1.80	25.8
19	8	1	0.125	18.1	2.42	11.5

測  
→

【0115】作製した電極を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)観察した。観察条件は加速電圧5.0 kV、ビーム電流10  $\mu\text{A}$ とした。正極板11のSEM像を図12に示す。図12中121に示すように明るいコントラストで正極活物質が、また暗いコントラストの塊状非晶質炭素122が認められた。本発明の導電材として用いた塊状非晶質炭素は前記電極作製時のプレス工程を経ても、形状を維持していることが分かる。前記形状を維持することによって電極の空隙が保持され、電解液の保液率が低下しないという効果が得られた。表1に示したように本実施例による正極板の保液率は、1

3.2 wt%以上となっており比較例1の塊状非晶質炭素を用いない場合と比較して4.9 wt%以上向上していた。上記保液率の高い正極板に用いた電池を作ること、高出力の電池が得られるという効果がある。

【0116】一方、X線で前記正極板11を調べたところ、図13に示すような回折パターンが得られた。正極活物質による回折パターン131が強い強度で明確に見られたが、塊状非晶質によるピーク132は半値幅の広いブロードなピークが見られただけであった。回折角度から求めたd値は0.360 nmであった。前記図11の回折線パターンの特徴は、塊状非晶質炭素を正極に用

いた場合の結晶構造的な特徴である。

【0117】次に本実施例の正極板 11～19 の片面から正極合剤を剥離後、直径 15 mm の円盤状に打ち抜いて正極とし、前記図 4 を用いて説明した試験用電池を作製して、満充電状態で放電電流を変えて 10 秒間放電を行った。正極板 11 を用いた前記試験電池を、40 mA/cm<sup>2</sup> の電流で放電したときの放電波形を図 8 中の 81 に示す。81 は比較例 1 の正極板 (図 8 中の 8a) よりも電圧降下が小さく、特に放電開始 2 秒目以降での電圧降下の抑制に顕著な効果が見られた。放電曲線の 5 秒目の電圧降下は 0.85 V で、比較例 1 に比べて 0.46 V 電圧降下が抑制される効果があった。

【0118】電池出力は前記正極板の電圧降下に大きく影響されるため、本実施例の電極を用いた電池は従来技術による比較例 1 に比べて高出力のものが得られる。前記電圧降下が小さくなる効果は、塊状非晶質炭素を導電材に用いたことにより保液率が上昇したことの効果に起因するものである。

【0119】また、各放電電流に対する 5 秒目の電圧降下から得られる 1-ΔV 特性は図 9 中の 91 のようになり、この傾きから求めた極板抵抗は 10.8 Ω であった。比較例 1 に対して 10 Ω 以上の極板抵抗の低下が見られるという効果があった。正極板 11～19 の極板抵抗を、表 1 にまとめて示す。

【0120】また平均粒径の比 B/A と極板抵抗の関係を図 14 に示す。B/A が 0.1 から 100 までのときの極板抵抗はおおむね 11.0 Ω 前後と非常に小さく良好であったが、この範囲から外れた B/A = 0.05 の場合は約 2 倍、B/A = 200 の場合は約 3 倍に極板抵抗が大きくなった。導電材と活物質の平均粒径の比 B/A が、上述の 0.1 から 100 の範囲にあることで集電性の良い正極板を実現できるという効果があり、本実施例に示すように非晶質導電材を用いるのみではなく、正極活物質との粒径が適当な範囲のものを選択することが必須である。これによって、低抵抗の正極板を得ることができ、また、これを用いることで高出力の電池を得ることができる。

【0121】次に本実施例の正極板 11～19 の中で 10.8 Ω と最も極板抵抗の小さかった正極板 11 を用い \*

\* 比較例 1 の方法でリチウム二次電池を作製した。完成した電池の重量は 306 g であり、比較例 1 の電池より 12 g 軽くなった。

【0122】本実施例の電池を用いて比較例 1 と同様の手法で特性の測定を行ったところ、放電容量 (初期容量) は 8.2 Ah であった。また本実施例の電池を 5 A, 10 A, 25 A, 50 A, 100 A の電流で 10 秒間の短い時間で放電したときの測定結果を、図 10 中の 101 に横軸を測定時の電流値とし、縦軸を測定開始 5 秒目の電圧として示す。50 A 以上の放電電流での電圧降下が、比較例 1 の電池 (図 10 中の 10a) よりも小さくなった。本実施例の電池の出力密度は、2.5 kW/kg であり、比較例 1 の約 1.7 倍の高出力が得られた。本実施例の電池を用いて、電気自動車用の組電池を構成し、これによって電気自動車を駆動すれば走行距離の長い電気自動車を得られるという効果がある。また、ハイブリッド電気自動車に本実施例の組電池を用いるならば、燃費効率を従来の電池よりも向上させるという効果がある。

【0123】次に、実施例 2 について説明する。本発明におけるリチウム二次電池の正極は次のように作製した。正極活物質は Li<sub>1.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> とし、導電助剤として塊状非晶質炭素に加えて平均粒径 10 μm、比表面積 13 m<sup>2</sup>/g の黒鉛質導電材を重量比 9:1 となるように混合したものを用いて正極を作製した。正極活物質と前記混合導電材、及び、結着剤の重量比を 80:15:5 となるように混合して正極板を作製した。本実施例中においては、前記黒鉛質導電材は、前述した 1 種類のみとした。

【0124】本実施例では塊状非晶質炭素導電材と正極活物質の平均粒径を変えて、表 2 に示す 9 種の正極板 (No. 21～29) を比較例 1 と同様の方法で作製した。表 2 の正極活物質と塊状非晶質炭素の組み合わせは実施例 1 における表 1 と全く同じであり、本実施例においては、前記塊状非晶質炭素の一部が黒鉛質導電材で置き換わった電極構造となっている。

【0125】

【表 2】

正極板 No.	塊状非晶質炭素 平均粒径(A)(μm)	活物質平均粒径 (B)(μm)	B/A	保液率(%)	電極密度 (g/cm <sup>3</sup> )	極板抵抗 (Ω)
21	8	10	1.25	14.8	2.61	10.5
22	2	10	5	13.5	2.65	10.9
23	20	10	0.5	15.4	2.56	10.7
24	0.1	10	100	16.6	2.48	12.1
25	2	20	10	14.1	2.66	11.4
26	0.8	20	25	13.2	2.71	11.0
27	0.1	20	200	30.3	1.88	35.8
28	20	1	0.05	32.1	1.85	24.9
29	8	1	0.125	18.0	2.44	11.2

別  
N

【0126】作製した電極を電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察した。観察条件は加速電圧 5.0 kV, ビーム電流 10 μA とした。正極板 21 の S

EM 像を図 15 に示す。図 15 中 151 に示すように明るいコントラストで正極活物質が、また暗いコントラストの塊状非晶質炭素 152 と黒鉛質導電材 153 が認め

られた。導電材として用いた塊状非晶質炭素を加えたことで前記電極作製時のプレス工程を経ても、黒鉛質導電材153は比較例1（図6中の62）よりも粒径状の變形は少なく、形状を維持していた。前記形状を維持することによって電極の空隙が保持され、電解液の保液率が低下しないという効果が得られた。表2に示したように本実施例による正極板の保液率は、13.5wt%以上となっており比較例1の塊状非晶質炭素を用いない場合と比較して5.2wt%以上向上していた。また、さらに実施例1の表1と比較するならば、例えば同じ平均粒径の非晶質導電材と正極活物質を用いた正極板11と正極板21では本実施例の正極板21の方が14.8wt%と変化は見られなかった。

【0127】上記保液率の高い正極板に用いた電池を作ること、高出力の電池が得られるという効果がある。また、塊状非晶質炭素導電材に加えて、黒鉛質導電材を用いることは正極板の集電性を向上させる効果があり、これによって、保液率が高いことによって抵抗が小さくなった正極板の抵抗をさらに小さくすることができるという効果がある。

【0128】一方、X線で電極を調べたところ、正極活物質による強い強度回折パターン161に加え、 $2\theta$ が $20^\circ$ から $30^\circ$ にかけての塊状非晶質による半値幅の広いブロードなピーク162と、 $2\theta=26^\circ$ に黒鉛質導電材の強い回折ピーク163が見られた。回折角度から求めたd値は、塊状非晶質炭素が0.360nm、黒鉛質導電材が0.335nmであった。

【0129】次に、本実施例の正極板21～29の片面から正極合剤を剥離後、直径15mmの円盤状に打ち抜いて正極とし、図4に示す試験用電池を作製して満充電状態から放電電流を変えて10秒間放電を行った。以下では、比較例の正極板と実施例1の正極板11及び、正極板11と同じ平均粒径の塊状非晶質導電材と正極活物質を用いた正極板21の3者の特性を比較する。実施例1と同様の試験電池を、 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流で放電したときの放電波形を図8中の82に示す。本実施例では比較例1の正極板（図8中の8a）よりも5秒目の電圧降下が0.82Vと0.49V小さく、さらにまた実施例1の正極板11（図8中の81）よりも5秒目の電圧降下が0.03V小さかった。また各放電電流に対する電圧降下から得られる $I-\Delta V$ 特性は図9中の92のようになり、この傾きから求めた極板抵抗は9.8 $\Omega$ であった。正極板21～29の極板抵抗を表2にまとめて示す。実施例1と同じ平均粒径の塊状非晶質炭素導電材と正極活物質を用いたところに、黒鉛質導電材をさらに加えることでいずれの場合にも極板抵抗は約1 $\Omega$ 小さくなる効果が見られた。また平均粒径の比 $B/A$ と極板抵抗の関係を図17に示す。 $B/A$ が0.1から100までのときの極板抵抗は非常に小さく良好であったが、この範囲から外れた $B/A=0.05$ の場合は約2倍、 $B/A$

$A=200$ の場合は約3倍に極板抵抗が大きくなった。塊状非晶質導電材と活物質の平均粒径の比 $B/A$ が、0.1から100の範囲にあることで集電性の良い正極板を実現できるという効果があり、本実施例の示すように非晶質導電材を用いるのみではなく、正極活物質との粒径が適当な範囲のものを選択することが必須である。これによって、低抵抗の正極板を得ることができ、また、これを用いることで高出力の電池を得ることができる。

10 【0130】次に本実施例の正極板21～29の中で最も極板抵抗の小さかった正極板21を用いて比較例1の方法でリチウム二次電池を作製した。完成した電池の重量は306gであり、実施例1の電池と同じであった。

20 【0131】本実施例の電池を用いて比較例1と同様の手法で特性の測定を行ったところ、放電容量（初期容量）は、8.3Ahであった。また本実施例の電池を5A、10A、25A、50A、100Aの電流で10秒間の短い時間で放電したときの測定結果を、図10中の102に横軸を測定時の電流値とし、縦軸を測定開始5秒目の電圧として示す。50A以上の放電電流では明らかに102の電池電圧が、実施例1の電池（図10中の101）よりも高くなった。本実施例の電池の出力密度を比較例1と同様の手法により求めたところ、2.9kW/kgであり比較例1の約1.9倍、実施例1の約1.2倍の高出力密度が得られるという効果があった。本実施例の電池を用いて、電気自動車用の組電池を構成し、これによって電気自動車を駆動すれば走行距離の長い電気自動車を得られるという効果がある。また、ハイブリッド電気自動車に本実施例の組電池を用いるならば、燃費効率を従来の電池よりも向上させるという効果がある。

30 【0132】次に実施例3を以下に説明する。本発明におけるリチウム二次電池の正極は次のように作製した。正極活物質は $\text{Li}_{1.9}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ とし、導電助剤として塊状非晶質炭素に加えて、平均粒径 $0.04\mu\text{m}$ 、比表面積 $40\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを重量比9:1となるように混合したものをを用いて正極を作製した。正極活物質と前記混合導電材、及び、結着剤の重量比を80:15:5となるように混合して正極板を作製した。本実施例中においては、前記カーボンブラックは、前述した1種類のみとした。

40 【0133】本実施例では塊状非晶質炭素導電材と正極活物質の平均粒径を変えて、表3に示す9種（No.31～39）の正極板を比較例1の方法で作製した。表3の正極活物質と塊状非晶質炭素の平均粒径の組み合わせは実施例1における表1と全く同じであり、本実施例においては、前記塊状非晶質炭素の一部がカーボンブラックで置き換わった電極構造となっている。

【0134】

50 【表3】



正極板No.	塊状非晶質炭素 平均粒径(A)( $\mu\text{m}$ )	活物質平均粒径 (B)( $\mu\text{m}$ )	B/A	保液率(%)	電極密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	極板抵抗 ( $\Omega$ )
31	8	10	1.25	16.4	2.54	9.1
32	2	10	5	15.3	2.59	9.3
33	20	10	0.5	17.2	2.49	9.1
34	0.1	10	100	18.6	2.45	10.5
35	2	20	10	15.6	2.59	9.4
36	0.8	20	25	14.6	2.65	9.2
37	0.1	20	200	33.9	1.77	36.8
38	20	1	0.05	36.6	1.74	26.5
39	8	1	0.125	20.1	2.42	9.4

例  
ω

【0135】作製した電極を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)観察した。観察条件は加速電圧5.0 kV、ビーム電流10  $\mu\text{A}$ とした。正極板31のSEM像を図18に示す。図18中181に示すように明るいコントラストで正極活物質が、また暗いコントラストの塊状非晶質炭素182と正極活物質や塊状非晶質炭素の表面に付着した細かい粒子のカーボンブラック183が認められた。導電材として用いた塊状非晶質炭素を加えたことで前記電極作製時のプレス工程を経ても、電極の空隙が保持され、電解液の保液率が低下しないという効果が得られた。さらにまた、カーボンブラックを加えることで、保液率が高くなるという効果が得られた。表3に示したように本実施例による正極板の保液率は、14.6wt%以上となっており比較例1の塊状非晶質炭素を用いない場合と比較して6.3wt%以上向上していた。また、さらに実施例1の表1と比較するならば、例えば同じ平均粒径の非晶質導電材と正極活物質を用いた正極板11と正極板31では本実施例の正極板31の方が16.4wt%と1.6wt%保液率が向上している。上記保液率の高い正極板に用いた電池を作ること、高出力の電池が得られるという効果がある。

【0136】一方、X線で正極板31を調べたところ図19に示すような回折パターンが得られた。正極活物質による回折パターン191が強い強度で明確に見られたが、塊状非晶質によるピーク192は半値幅の広いブロードなピークが見られただけであった。回折角度から求めたd値は、0.360 nmであった。

【0137】次に、本実施例の正極板31～39の片面から正極合剤を剥離後、直径15 mmの円盤状に打ち抜いて正極とし、図4に示す試験用電池を作製して満充電状態から放電電流を変えて10秒間放電を行った。正極板31を用いた前記試験電池を40 mA/ $\text{cm}^2$ の電流で放電したときの放電波形を図8中の83に示す。放電5秒目の電圧降下と比較すると、83は電圧降下が0.78 Vと比較例1の正極板(図8中の8a)よりも0.53 V電圧降下が小さく、また、実施例1の正極板(図8中の82)よりも5秒目の電圧降下が0.07 V小さかった。また各放電電流に対する5秒目の電圧降下から得られるI- $\Delta V$ 特性は図9中の93のようになり、この傾きから求めた極板抵抗は9.1  $\Omega$ であった。正極板31～39の極板抵抗を表3にまとめて示す。実施例1と同じ平均粒径の塊状非晶質炭素導電材と正極活物質を用

いたところに、カーボンブラックをさらに加えることで、いずれの場合にも極板抵抗は実施例2に比較して約1  $\Omega$ 小さくなる効果が見られた。また、平均粒径の比B/Aと極板抵抗の関係を図20に示す。B/Aが0.1から100までのときの極板抵抗は非常に小さく良好であったが、この範囲から外れたB/A=0.05の場合は約2倍、B/A=200の場合は約3倍に極板抵抗が大きくなった。塊状非晶質導電材と活物質の平均粒径の比B/Aが、0.1から100の範囲にあることで集電性の良い正極板を実現できるという効果があり、本実施例の示すように非晶質導電材を用いるのみではなく、正極活物質との粒径が適当な範囲のものを選択することが必須である。これによって、低抵抗の正極板を得ることができ、また、これを用いることで高出力の電池を得ることができる。

【0138】次に本実施例の正極板31～39の中で最も極板抵抗の小さかった正極板31を用いて比較例1の方法でリチウム二次電池を作製した。完成した電池の重量は303 gであり、比較例1の電池より15 g、実施例1、2の電池より3 g軽くなった。

【0139】本実施例の電池を用いて比較例1と同様の手法で特性の測定を行ったところ、放電容量(初期容量)は、8.3 Ahであった。また本実施例の電池を5 A、10 A、25 A、50 A、100 Aの電流で10秒間の短い時間で放電したときの測定結果を、図10中の103に横軸を測定時の電流値とし、縦軸を測定開始5秒目の電圧として示す。50 A以上の放電電流では明らかに103の電池電圧が、実施例2の電池(図10中の102)よりも高くなった。本実施例の電池の出力密度を比較例1と同様の手法で求めたところ、3.3 kW/kgであり、比較例1の約2.2倍、実施例2の約1.1倍の高出力が得られた。本実施例の電池を用いて、電気自動車用の組電池を構成し、これによって電気自動車を駆動すれば走行距離の長い電気自動車を得られるという効果がある。また、ハイブリッド電気自動車に本実施例の組電池を用いるならば、燃費効率を従来の電池よりも向上させるという効果がある。

【0140】次に実施例4を説明する。本発明におけるリチウム二次電池の正極は次のように作製した。正極活物質は $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ とし、導電助剤として塊状非晶質炭素に加えて、平均粒径3  $\mu\text{m}$ 、比表面積13  $\text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛質導電助剤及び、平均粒径0.04  $\mu\text{m}$ 、比

表面積  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  のカーボンブラックを重量比 8.5 : 0.5 : 1.0 となるように混合したものをを用いて正極を作製した。正極活物質と前記混合導電材、及び、結着剤の重量比を 80 : 15 : 5 となるように混合して正極板を作製した。本実施例中においては、前記黒鉛質導電材及び、カーボンブラックは前述した各 1 種類のみとした。本実施例では塊状非晶質炭素導電材と正極活物質の平均粒径を変えて、表 4 に示す 9 種 (No. 41 ~ 49) \*

正極板No.	塊状非晶質炭素 平均粒径(A)( $\mu\text{m}$ )	活物質平均粒径 (B)( $\mu\text{m}$ )	B/A	保液率(%)	電極密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	極板抵抗 ( $\Omega$ )
41	8	10	1.25	17.8	2.57	8.0
42	2	10	5	16.1	2.61	8.2
43	20	10	0.5	18.9	2.51	8.1
44	0.1	10	100	19.2	2.47	8.5
45	2	20	10	16.5	2.61	8.7
46	0.8	20	25	15.2	2.67	8.3
47	0.1	20	200	32.5	1.81	36.5
48	20	1	0.05	35.0	1.80	25.1
49	8	1	0.125	20.1	2.44	8.5

図  
4

【0142】作製した電極を電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察した。観察条件は加速電圧 5.0 kV, ビーム電流  $10 \mu\text{A}$  とした。正極板 41 の SEM 像を図 21 に示す。図 21 中 211 に示すように明るいコントラストで正極活物質が、また暗いコントラストの塊状非晶質炭素 212 と黒鉛質導電材 213 に加え正極活物質、塊状非晶質炭素、黒鉛質導電材の表面に付着した細かい粒子のカーボンブラック 214 が認められた。導電材として用いた塊状非晶質炭素を加えたことで前記電極作製時のプレス工程を経ても、電極の空隙が保持され、電解液の保液率が低下しないという効果が得られた。また、黒鉛質導電材を加えることで集電ネットワークが強化され、さらにカーボンブラックを加えることで保液率がより高くなるという効果が得られた。表 4 に示したように本実施例による正極板の保液率は、15.2 wt% 以上となっており比較例 1 の塊状非晶質炭素を用いない場合と比較して 6.9 wt% 以上向上していた。また、さらに実施例 1 の表 1 と比較するならば、例えば同じ平均粒径の非晶質導電材と正極活物質を用いた正極板 11 と正極板 31 では本実施例の正極板 31 の方が 17.8 wt% と 3.0 wt% 保液率が向上している。上記保液率が高く、かつ集電性の良い正極板を用いた電池を作ること、高出力の電池が得られるという効果がある。

【0143】一方、X線で正極板 31 を調べたところ図 19 に示すような回折パターンが得られた。正極活物質による回折パターン 191 が強い強度で明確に見られたが、塊状非晶質によるピーク 192 は半値幅の広いブロードなピークが見られただけであった。回折角度から求めた d 値は、 $0.360 \text{ nm}$  であった。

【0144】次に、本実施例の正極板 41 ~ 49 の片面から正極合剤を剥離後、直径  $15 \text{ mm}$  の円盤状に打ち抜いて正極とし、図 4 に示す試験用電池を作製して満充電状態から放電電流を変えて 10 秒間放電を行った。正極板

\* の正極板を比較例 1 の方法で作製した。表 4 の正極活物質と塊状非晶質炭素の平均粒径の組み合わせは実施例 1 における表 1 と全く同じであり、本実施例においては、前記塊状非晶質炭素の一部が黒鉛質導電材とカーボンブラックで置き換わった電極構造となっている。

【0141】

【表 4】

41 を用いた前記試験電池を、 $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の電流で放電したときの放電波形を図 8 中の 84 に示す。84 は比較例 1 の正極板 (図 8 中の 8a) よりも放電 5 秒目の電圧が  $0.65 \text{ V}$  と  $0.66 \text{ V}$  電圧降下が小さく、また、実施例 2 の正極板 21 を用いた場合 (図 8 中 82) や、実施例 3 の正極板 31 を用いた場合 (図 8 中 83) よりも  $0.20 \text{ V}$  以上電圧降下が小さかった。正極板 41 ~ 49 の極板抵抗を表 3 にまとめて示す。実施例 1 と同じ平均粒径の塊状非晶質炭素導電材と正極活物質を用いたところに、黒鉛質導電材とカーボンブラックをさらに加えることで、いずれの場合にも極板抵抗は実施例 2 及び 3 に比較して 1 から  $2 \Omega$  小さくなる効果が見られた。また平均粒径の比 B/A と極板抵抗の関係を図 20 に示す。B/A が 0.1 から 100 までのときの極板抵抗は非常に小さく良好であったが、この範囲から外れた B/A = 0.05 の場合は約 2 倍、B/A = 200 の場合は約 3 倍に極板抵抗が大きくなった。塊状非晶質導電材と活物質の平均粒径の比 B/A が、請求項 4 の範囲にあることで集電性の良い正極板を実現できるという効果があり、本実施例の示すように非晶質導電材を用いるのみではなく、正極活物質との粒径が適当な範囲のものを選択することが必須である。これによって、低抵抗の正極板を得ることができ、また、これを用いることで高出力の電池を得ることができる。

【0145】次に本実施例の正極板 41 ~ 49 の中で最も極板抵抗の小さかった正極板 41 を用いて比較例 1 の方法でリチウム二次電池を作製した。完成した電池の重量は  $303 \text{ g}$  であり、比較例 1 の電池より  $15 \text{ g}$ 、実施例 1, 2 の電池より  $3 \text{ g}$  軽くなった。

【0146】本実施例の電池を用いて比較例 1 と同様の手法で特性の測定を行ったところ、放電容量 (初期容量) は、 $8.3 \text{ Ah}$  であった。また本実施例の電池を  $5 \text{ A}$ ,  $10 \text{ A}$ ,  $25 \text{ A}$ ,  $50 \text{ A}$ ,  $100 \text{ A}$  の電流で 10 秒間の短い時間で放電したときの測定結果を、図 10 中の

104に横軸を測定時の電流値とし、縦軸を測定開始5秒目の電圧として示す。50A以上の放電電流では明らかに104の電池電圧が、実施例2及び3の電池（図10中の102及び103）よりも高くなった。本実施例の電池の出力密度は、3.6kW/kgであり、比較例1の約2.4倍、実施例2の約1.2倍、実施例3の1.1倍の高出力が得られた。本実施例の電池を用いて、電気自動車用の組電池を構成し、これによって電気自動車を駆動すれば走行距離の長い電気自動車を得られるという効果がある。また、ハイブリッド電気自動車に本実施例の組電池を用いるならば、燃費効率を従来の電池よりも向上させるという効果がある。

【0147】次に、実施例5を説明する。本発明におけるリチウム二次電池の正極は次のように作製した。正極活物質は平均粒径10 $\mu$ mの $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ とし、導電助剤は平均粒径8 $\mu$ mの塊状非晶質炭素を用いた。前記正極活物質と塊状非晶質導電材、及び、結着剤を重量比で85:10:5の割合で混合し、比較例1の方法で電極を作製した。前記混合した電極合材を塗布、乾燥した後ロールプレスのプレスの線圧を調整して6種（No.51～56）の異なる電極密度の正極板を作製した。作製した正極板の電極密度と保液率を表5に示す。得られた正極板は全て同一の電極合材組成を有しているが、電極密度が異なることにより保液率は8.1wt%から28.8wt%までの間になる電極を得ることができた。

【0148】

【表5】

表 5

正極板No.	保液率(%)	電極密度(g/cm <sup>2</sup> )	極板抵抗( $\Omega$ )
51	8.1	2.91	21.4
52	10.0	2.74	13.3
53	12.8	2.70	11.2
54	21.3	2.44	11.3
55	25.0	2.41	12.8
56	28.8	2.03	20.1

【0149】次に、本実施例の正極板51～56の片面から正極合剤を剥離後、直径15mmの円盤状に打ち抜いて正極とし、図4に示す試験用電池を作製して満充電状態から放電電流を変えて10秒間放電を行い、比較例1に示すのと同様の手法により、5秒目の電圧降下を読み取ることで正極板の極板抵抗を測定した。正極板51～56の極板抵抗を表5にまとめて示す。また、電解液保液率と極板抵抗の関係を図24に示す。電解液保液率が10から25wt%の範囲の極板抵抗は、15 $\Omega$ 以下と小さく良好な特性であったのに対して、保液率が10wt%よりも小さい正極板51及び25.0wt%よりも大きい正極板56の極板抵抗は20 $\Omega$ を越えており、低抵抗の正極板を得るためには保液率が請求項5に示す範囲にあることが必須である。保液率が前記範囲の正極板を作製することで、低抵抗の正極板が得られ、これを電

池に用いることで高出力の電池を得ることができるという効果がある。

【0150】本実施例の正極板51から56を用いて、比較例1に示すのと同様の方法で円筒型電池61から66を作製した。完成した電池の重量は298から325gであり、本実施例の電池を用いて比較例1と同様の手法で特性の測定を行ったところ、放電容量（初期容量）は、7.5から8.2Ahであった。比較例1に示すのと同様の手法により本実施例の電池の出力密度を求めたところ、保液率が10wt%以上25wt%以下の正極板を用いた電池の場合には、いずれも2.9kW/kgと比較例1の約2倍の出力密度が得られたが、保液率が10wt%以下の正極板51及び28wt%以上の正極板56を用いた電池61及び、66はそれぞれ1.1kW/kg及び、1.2kW/kgと比較例1の正極板を用いた電池よりも0.3kW/kg以上低い出力密度しか得られなかった。本実施例の電池を用いて、電気自動車用の組電池を構成し、これによって電気自動車を駆動すれば走行距離の長い電気自動車を得られるという効果がある。また、ハイブリッド電気自動車に本実施例の組電池を用いるならば、燃費効率を従来の電池よりも向上させるという効果がある。

【0151】以上から、本発明によれば、本発明の高出力リチウム二次電池では、正極に $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_4$ （ $0 < x < 0.33$ ）で表されるスピネル型マンガン酸化物及び該遷移金属複合酸化物の遷移金属の一部を他元素で置換した酸化物などの正極活物質とX線回折法により求めた（002）面の面間隔が $d_{002} = 0.350 \sim 0.390 \text{ nm}$ 、平均粒径が1～30 $\mu$ mである塊状非晶質炭素を含む導電助剤をポリフッ化ビニリデンなどの結着剤などを適宜添加した合剤をもとに作られる。この合剤を例えば厚さ15～20 $\mu$ m程度のアルミニウム箔などの集電体を芯材として帯状にし、塗布電極合材の厚さを20～150 $\mu$ mにする。また、正極活物質の混合比は、合剤中に60～95（wt%）のようにするのが望ましく、正極活物質、塊状非晶質炭素を含む導電助剤、結着剤からなる正極の電極密度が2.4～2.8g/cm<sup>2</sup>であり、正極合剤の電解液保液率が10～25wt%としたリチウム二次電池によって、出力特性の良好なものを提供することができる。

【0152】

【発明の効果】本発明により得られた正極板、すなわち導電助剤に塊状非晶質炭素を用いることによる効果は以下のとおりである。

【0153】塊状非晶質炭素を正極導電材に用いることは、電極プレス工程での空隙を保持する効果がありこれによって保液率を高くする効果がある。

【0154】また、保液率の高い正極板は放電時の電圧降下を小さくする効果があり、これによって極板抵抗を小さくするという効果がある。

【0155】また、前記正極板を用いた電池は極板抵抗の小さい正極を用いていることで内部抵抗が低くなり、これによって高出力密度の電池が得られるという効果がある。

【0156】高出力密度の電池が得られることで、航続距離の長い電気自動車や燃費特性の良いハイブリッド電気自動車を得られるという効果がある。

【0157】塊状非晶質炭素と黒鉛質導電材の混合物を正極導電材に用いることは、電極プレス工程での空隙を保持する効果がありこれによって保液率を高くする効果がある。

【0158】さらに、黒鉛質導電材は集電性を良好にするという効果がある。

【0159】また、保液率の高い正極板は放電時の電圧降下を小さくする効果があり、これによって極板抵抗を小さくするという効果がある。

【0160】さらに、黒鉛質導電材を前記塊状非晶質炭素に加えることで電子伝導性を高めて極板抵抗を小さくするという効果がある。

【0161】また、前記正極板を用いた電池は極板抵抗の小さい正極を用いていることで内部抵抗が低くなり、これによって高出力密度の電池が得られるという効果がある。

【0162】高出力密度の電池が得られることで、航続距離の長い電気自動車や燃費特性の良いハイブリッド電気自動車を得られるという効果がある。

【0163】塊状非晶質炭素とカーボンブラックの混合物を正極導電材に用いることは、電極プレス工程での空隙を保持する効果がありこれによって保液率を高くする効果がある。

【0164】さらに、カーボンブラックを用いることでカーボンブラック自身の保液性が高いため前記空隙を保持する効果に加えて保液率を高くする効果がある。

【0165】また、保液率の高い正極板は放電時の電圧降下を小さくする効果があり、これによって極板抵抗を小さくするという効果がある。

【0166】また、前記正極板を用いた電池は極板抵抗の小さい正極を用いていることで内部抵抗が低くなり、これによって高出力密度の電池が得られるという効果がある。

【0167】高出力密度の電池が得られることで、航続距離の長い電気自動車や燃費特性の良いハイブリッド電気自動車を得られるという効果がある。

【0168】塊状非晶質炭素、黒鉛質導電材及び、カーボンブラックの混合物を正極導電材に用いることは、電極プレス工程での空隙を保持する効果がありこれによって保液率を高くする効果がある。

【0169】さらに、黒鉛質導電材は集電性を良好にし、カーボンブラックはそれ自身の保液性が良いため空隙を維持する効果に加えて保液率を高くする効果があ

る。

【0170】また、保液率の高い正極板は放電時の電圧降下を小さくする効果があり、さらに、黒鉛質導電材が正極板の電子伝導性を高くするため、これによって極板抵抗を小さくするという効果がある。

【0171】また、前記正極板を用いた電池は極板抵抗の小さい正極を用いていることで内部抵抗が低くなり、これによって高出力密度の電池が得られるという効果がある。

【0172】高出力密度の電池が得られることで、航続距離の長い電気自動車や燃費特性の良いハイブリッド電気自動車を得られるという効果がある。

【0173】保液率が10wt%以上25wt%以下の正極板を作製することは、正極板の集電性を低下させることなく、正極板の電圧降下を小さくするという効果がある。

【0174】前記電圧降下の小さい正極板は、極板抵抗を小さくするという効果がある。また、前記正極板を用いた電池は極板抵抗の小さい正極を用いていることで内部抵抗が低くなり、これによって高出力密度の電池が得られるという効果がある。

【0175】高出力密度の電池が得られることで、航続距離の長い電気自動車や燃費特性の良いハイブリッド電気自動車を得られるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム二次電池の放電時間と電池電圧の関係を示す。

【図2】リチウム二次電池の放電時間と電池電圧の関係を示す。

【図3】本発明の円筒型リチウム二次電池の構成を示す断面図。

【図4】正極の放電特性、極板抵抗を調べるための電気化学セルの概略図。

【図5】図4の電気化学セルを用いて測定した正極の放電時間と電池電圧の関係を示す。

【図6】比較例1の正極の走査顕微鏡像。

【図7】比較例1の正極のX線回折パターン。

【図8】図4の電気化学セルを用いて測定した正極の放電時間と電池電圧の関係を示す。

【図9】図4の電気化学セルを用いて測定した正極のI-ΔV特性を示す。

【図10】図3のリチウム二次電池を用いて測定したリチウム二次電池の放電電流と放電5秒目の電池電圧の関係を示す。

【図11】図10を用いたリチウム二次電池の出力の求め方を示す図。

【図12】実施例1の正極の走査顕微鏡像。

【図13】実施例1の正極のX線回折パターン。

【図14】実施例1の正極において図4の電気化学セルを用いて測定した正極活物質(B)及び塊状非晶質炭素

(A) の平均粒径の比 ( $B/A$ ) と正極の極板抵抗の関係を示す。

【図 15】実施例 2 の正極の走査顕微鏡像。

【図 16】実施例 2 の正極の X 線回折パターン。

【図 17】実施例 2 の正極において図 4 の電気化学セルを用いて測定した正極活物質 (B) 及び塊状非晶質炭素 (A) の平均粒径の比 ( $B/A$ ) と正極の極板抵抗の関係を示す。

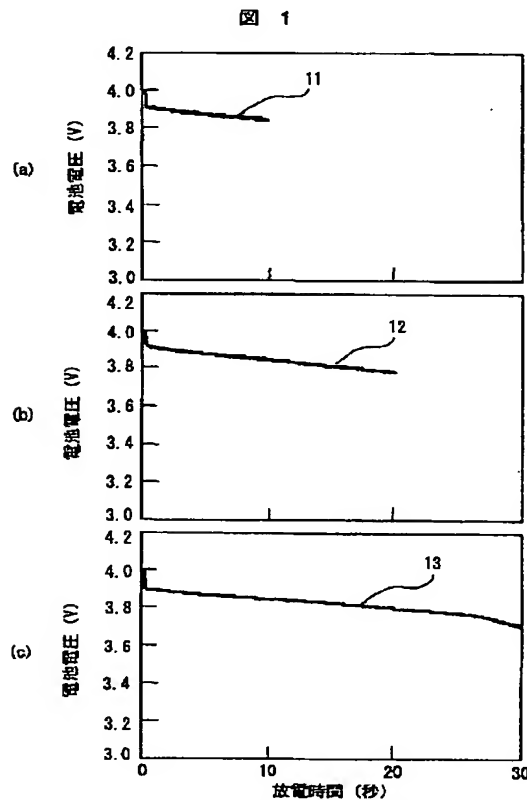
【図 18】実施例 3 の正極の走査顕微鏡像。

【図 19】実施例 3 の正極の X 線回折パターン。

【図 20】実施例 3 の正極において図 4 の電気化学セルを用いて測定した正極活物質 (B) 及び塊状非晶質炭素 (A) の平均粒径の比 ( $B/A$ ) と正極の極板抵抗の関係を示す。

\*

【図 1】



\* 【図 21】実施例 4 の正極の走査顕微鏡像。

【図 22】実施例 4 の正極の X 線回折パターン。

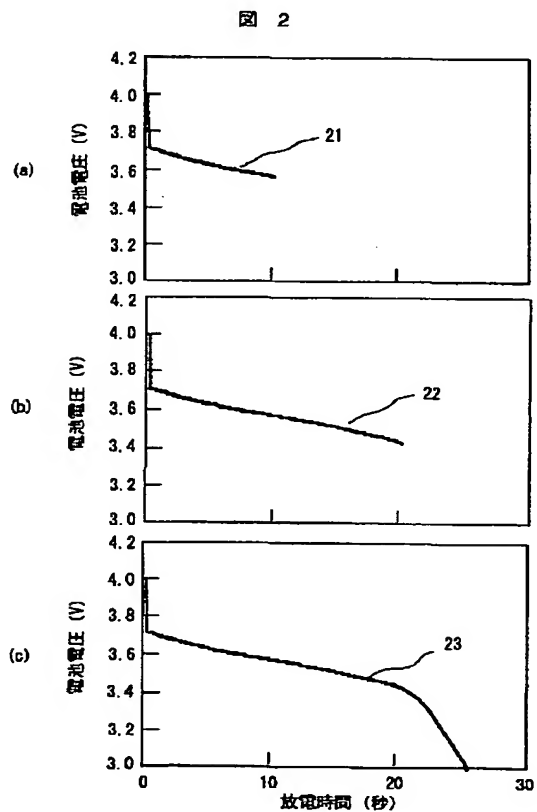
【図 23】実施例 4 の正極において図 4 の電気化学セルを用いて測定した正極活物質 (B) 及び塊状非晶質炭素 (A) の平均粒径の比 ( $B/A$ ) と正極の極板抵抗の関係を示す。

【図 24】図 4 の電気化学セルを用いて測定した正極の電解液保液率と極板抵抗の関係を示す。

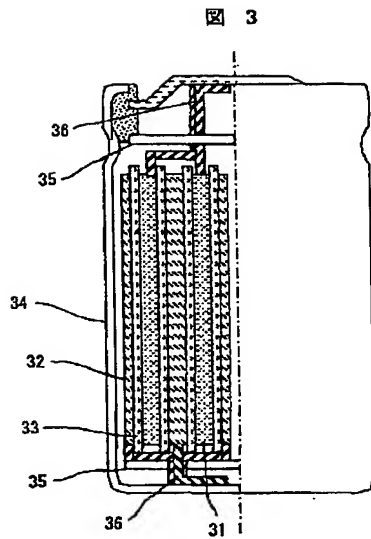
【符号の説明】

10 31…帯状正極、32…帯状負極、33、43…セパレータ、34…電池缶、35…絶縁板、36…タブ部、41…正極、42…負極、44…ステンレス板、45…容器、46…電解液。

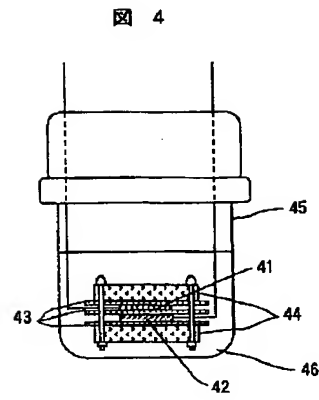
【図 2】



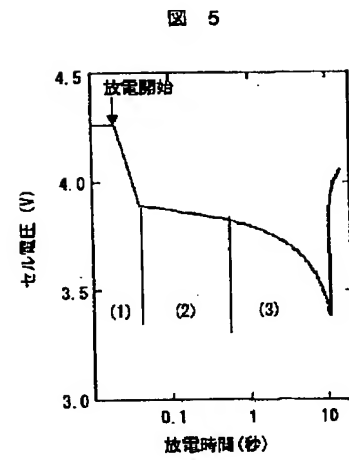
【図3】



【図4】

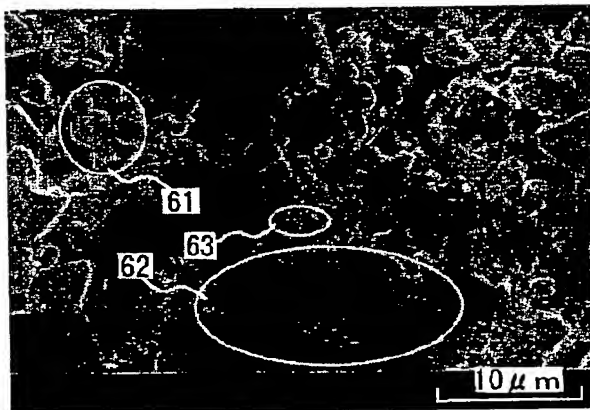


【図5】



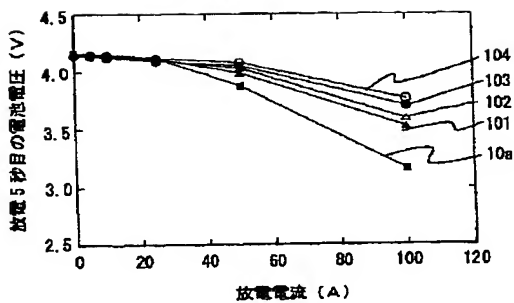
【図6】

図 6



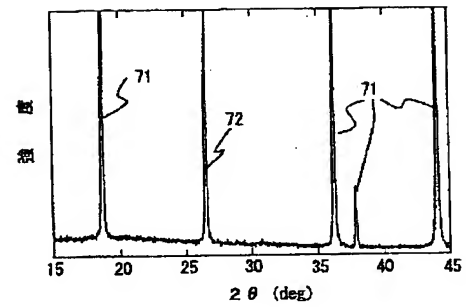
【図10】

図 10



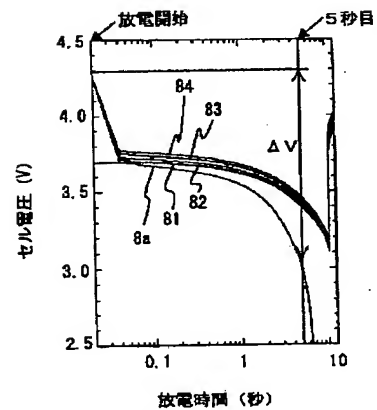
【図7】

図 7



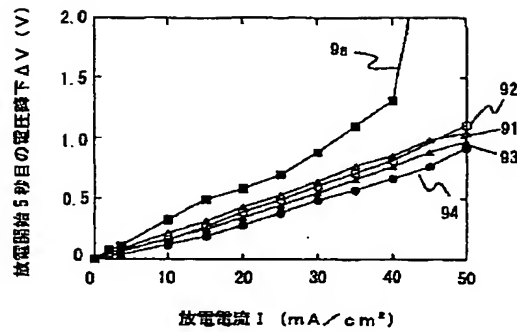
【図8】

図 8



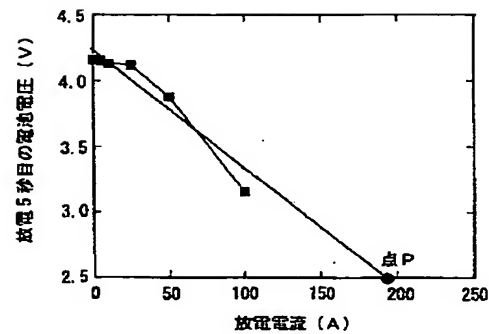
【図9】

図 9



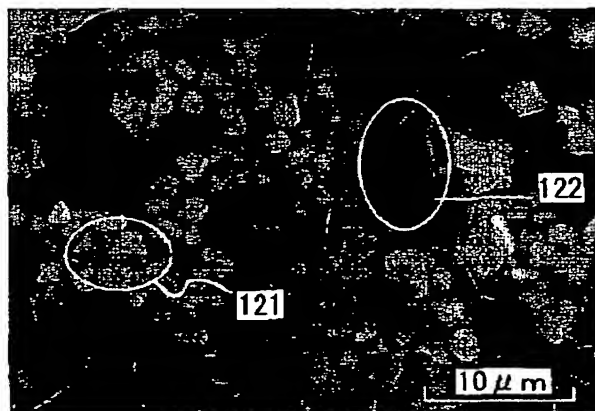
【図11】

図 11



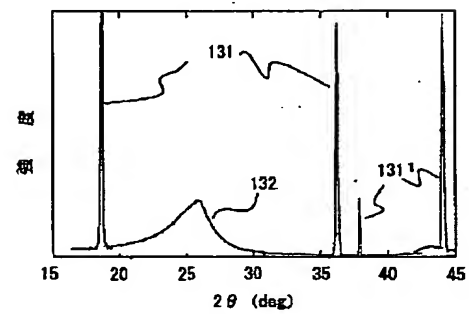
【図12】

図 12



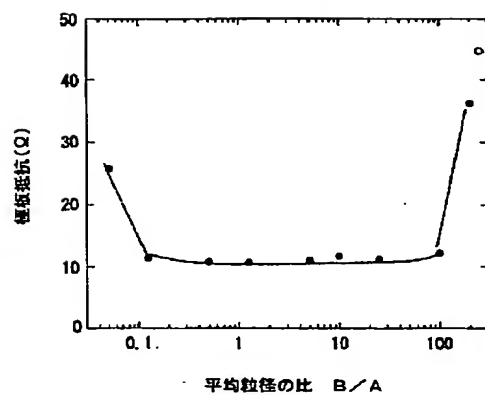
【図13】

図 13



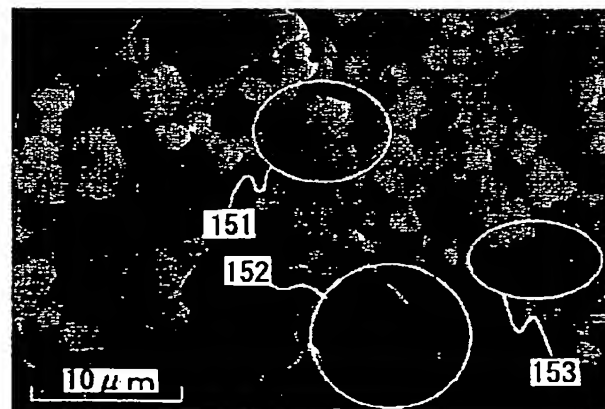
【図14】

図 14



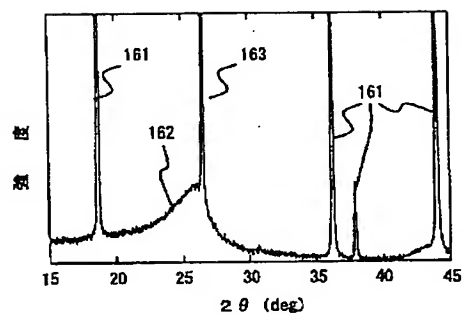
【図15】

図 15



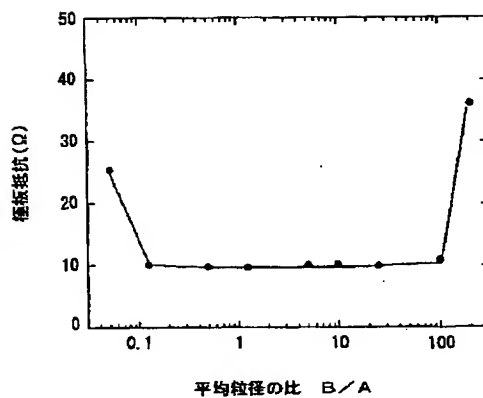
【図16】

図 16



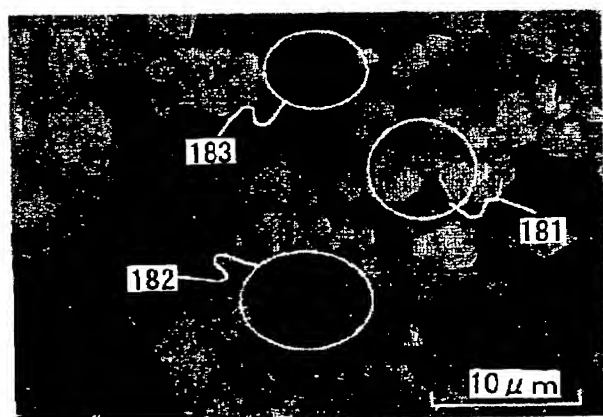
【図17】

図 17



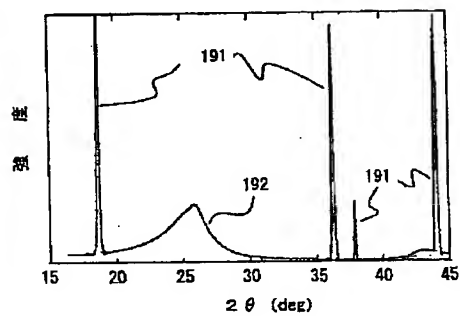
【図18】

図 18



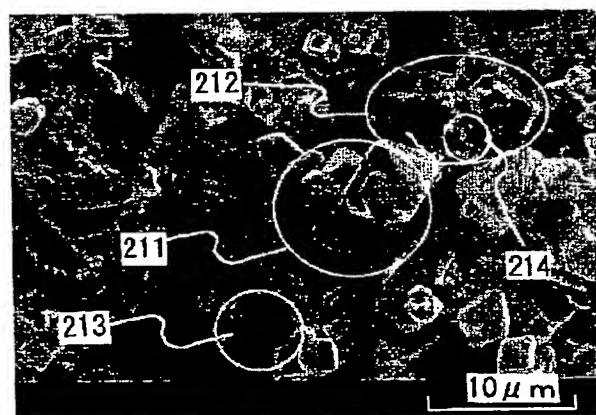
【図19】

図 19



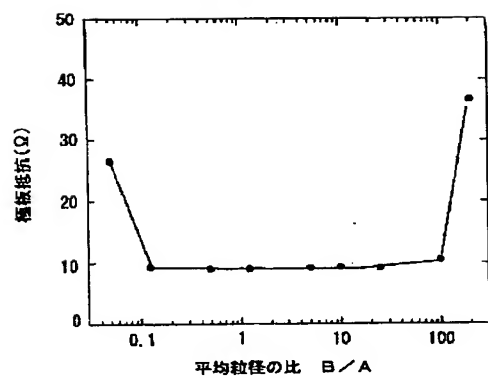
【図21】

図 21



【図20】

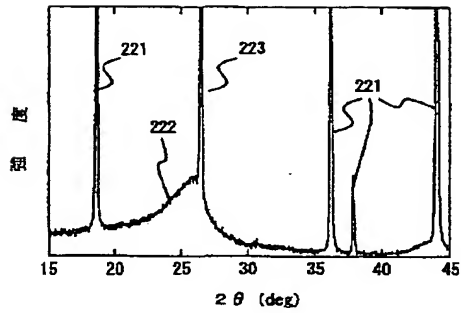
図 20





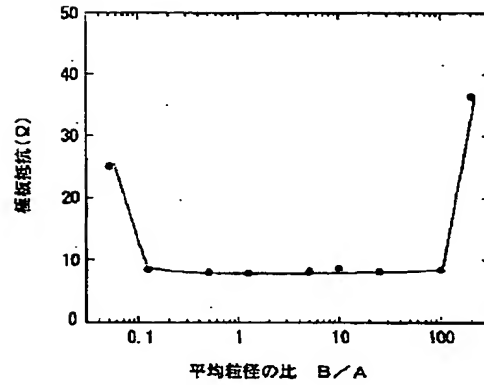
【図22】

図 22



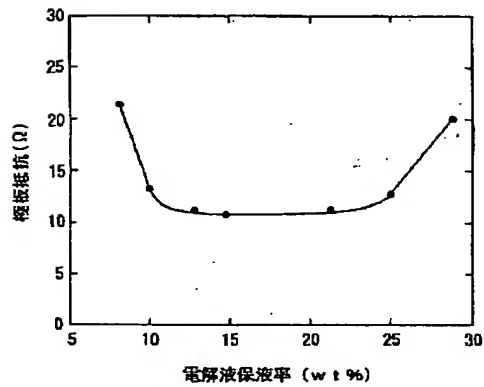
【図23】

図 23



【図24】

図 24



フロントページの続き

(72)発明者 武内 滯士  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ06 AK03 AL02 AL06  
AL07 AL12 AM03 AM05 AM07  
BJ02 BJ14 CJ08 CJ22 DJ04  
DJ07 DJ08 DJ09 DJ18 HJ01  
HJ05 HJ13  
5H030 AA01 AS08 AS11 BB01 DD01  
FF42 FF44  
5H050 AA02 AA12 BA17 CA08 CA09  
CB01 CB02 CB07 CB08 CB12  
DA02 DA04 DA10 DA11 DA18  
EA08 EA09 EA10 FA19 FA20  
GA10 GA22 HA01 HA05 HA13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)